

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



543137

(43) 国際公開日
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/067612 A1

(51) 国際特許分類: C08J 5/24, B29C 70/06 // C08G 59/17, C08L 63:00, B29K 63:00, 105:10, 307:04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000732

(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 28 日 (28.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-22384 2003 年 1 月 30 日 (30.01.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦テナックス株式会社 (TOHO TENAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目3番8-16 Tokyo (JP). 昭和高分子株式会社 (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 慶宜 (SUZUKI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒411-8720 静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内 Shizuoka (JP). 三浦 裕 (MIURA, Yutaka) [JP/JP]; 〒411-8720 静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内 Shizuoka (JP). 堀越 桂 (HORIKOSHI, Katsura) [JP/JP]; 〒372-0833 群馬県伊勢崎市富塚町1019-1 昭和高分子株式会社東京研究所内 Gunma (JP). 矢田 光広 (YADA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒372-0833 群馬県伊勢崎市富塚町1019-1 昭和高分子株式会社東京研究所内 Gunma (JP).

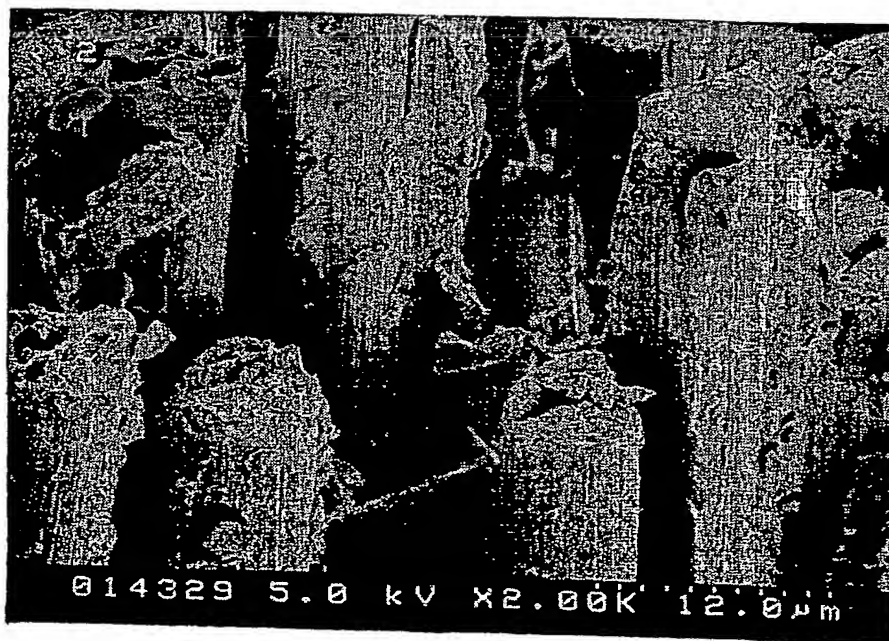
(74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋3丁目1番4号 メゾンサンシャイン1004号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: CARBON FIBER-REINFORCED RESIN COMPOSITE MATERIALS

(54) 発明の名称: 炭素繊維強化樹脂複合材料



(57) Abstract: A composition which comprises (A) an epoxy-containing vinyl ester resin having 0.8 to 0.3 equivalent of epoxy groups and 0.2 to 0.7 equivalent of ethylenically unsaturated groups in the molecule, (B) a radical-polymerizable monomer, (C) a curing agent, and (D) carbon fiber impregnated with (d) 0.5 to 5 % by mass of a sizing agent consisting of a vinyl ester resin obtained by the addition reaction of an epoxy resin with an ethylenically unsaturated carboxylic acid; and carbon fiber-reinforced resin composite materials produced by curing the composition.

[続葉有]

WO 2004/067612 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明により、0.8~0.3当量のエポキシ基と0.2~0.7当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂(A)、ラジカル重合性モノマー(B)、硬化剤(C)、及び収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂(d)を0.5~5質量%含浸させた炭素繊維(D)からなる組成物、及び同組成物を硬化させて製造した炭素繊維強化樹脂複合材料が開示される。

-1-

明細書

炭素繊維強化樹脂複合材料

5 技術分野

本発明は、高強度等の優れた物性を有する炭素繊維強化樹脂複合材料、及び引き抜き成形法等の成型法に好適な炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物に関する。

10 背景技術

炭素繊維は他の繊維と比較し、強度や弾性率が高く、軽いという特徴を有するため、航空宇宙分野、スポーツ分野等の各種の分野の複合材料製品（成型品）の製造に広く利用されている。炭素繊維は熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料製品の強化材として使用されている。マトリックス樹脂としては、成形性や取り扱い性の容易さから熱硬化性樹脂が用いられていることが多い。

熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料の成形方法としては、予め樹脂を強化材繊維に含浸させてシート状に形成したプリプレグ（中間基材）を成型する方法がある。その他の成型法としては、引き抜き成形法、レジン・トランスファー・モールドイング（RTM）法、フィラメント・ワインディング（FW）法、シート・モールドイング・コンパウンド（SMC）法、バルク・モールドイング・コンパウンド（BMC）法、ハンドレイアップ法等がある。

これらのなかでも、引き抜き成形法は同一の断面形状の長尺製品の成形に適しており、また低コストで成形できる利点を有している。この成型法に用いられるマトリックス樹脂は、従来エポキシ基を殆ど又は全く含まないビニルエステル樹脂が多い。

炭素繊維とビニルエステル樹脂とは互いの濡れ性が悪いので、ビニルエステル樹脂をマトリックス樹脂として用いる複合材料の強化材にはガラス繊維が主に用いられている。強度が要求される用途に適する複合材料をガラス繊維を用いて製造する場合、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化樹脂複合材料に比べて、ガラス繊維の使用量を増やす必要がある。このため同一強度の複合材料を製造する際に、強化材に炭素繊維を使用する場合と比較して、強化材にガラス繊維を使用する場合は複合材料の断面積が増加する上、質量も増加する欠点がある。

炭素繊維とビニルエステル樹脂等の不飽和マトリックス樹脂との相互の濡れ性を改善し、高強度の複合材料を得る技術としては、ビニルエステル樹脂を炭素繊維に付着させる方法がある（特公昭62-18671号公報（請求項1））。特開昭63-50573号公報の請求項1には、不飽和ウレタン化合物を主成分とする炭素繊維用サイズ剤が開示されている。特開平11-93078号公報の請求項1～3には、ビニル基等の末端不飽和基とアミド基等の極性基を有するサイズ剤を含浸させた炭素繊維が記載されている。特開昭63-105178号公報の請求項1には、不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステルと、ジオールとから合成される、分子の両末端に不飽和結合を有するエステル化合物を炭素繊維に付着させる方法が提案されている。

上記公報に記載される不飽和化合物を炭素繊維に付着させる方法においては、炭素繊維表面に付着した不飽和化合物とビニルエステル樹脂とは、主に不飽和基同士の熱重合によって化学結合される。しかし、炭素繊維表面と炭素繊維表面に付着した化合物との結合は吸着によるものであるため弱い。その結果、炭素繊維表面とビニルエステル樹脂との界面で剥離を生じやすい。このため、この方法を採用して引き抜き成形により製造される複合材料は、期待するほど高強度を示さないことが多い。

特公平5-40768には、分子中にエポキシ基1当量当り不飽和エ

- 5 ステル基を 0.2 - 0.7 当量有するエポキシ基含有アクリレート樹脂と、ラジカル重合性モノマーと、有機過酸化物と、エポキシ樹脂硬化剤と、炭素繊維とからなる繊維強化樹脂用硬化性組成物が記載されている。しかし、この組成物の場合、マトリックス樹脂の強化繊維に対する含浸速度が不十分で、成型品製造の際の作業性に問題がある。

発明の開示

- 10 本発明者等は、引き抜き成形により得られる炭素繊維強化ビニルエステル樹脂複合材料（成型品）の物性向上を達成するために種々検討した。その結果、一分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を所定の割合で有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂と、ラジカル重合性モノマーと、硬化剤と、予め所定の収束剤を含浸させた炭素繊維とからなる組成物を硬化させると、炭素繊維とマトリックス樹脂との親和性が高く、曲げ強度等の物性に優れた炭素繊維強化樹脂複合材料が得られることを
- 15 知得した。

- 20 この場合、予め所定の収束剤を含浸させた炭素繊維束を用いることが特に重要である。予め所定の収束剤を含浸させた炭素繊維束を用いることにより、炭素繊維束を構成する各炭素繊維間に前記ビニルエステル樹脂が迅速且つ均一に含浸され、その結果得られる複合材料の物性が高まる。本発明は上記発見に基づき完成するに至った。

- 25 従って、本発明の目的とするところは、引き抜き成形法により成型でき、この場合特に優れた物性を示す炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物及び同組成物を成型して製造される炭素繊維強化樹脂複合材料を提供することにある。

- 30 本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料は、必須成分であるエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）と、ラジカル重合性モノマー（B）と、収束剤に含まれる、エポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸との付加

反応により得られるビニルエステル樹脂（d）とが加熱によりラジカル重合し、マトリックス樹脂を形成する。このマトリックス樹脂は炭素繊維との親和性が良好で、界面での接着性が高いため、引き抜き成形法で成型して得られる複合材料は曲げ強さ等の物性に優れる。

5 本発明は、以下に記載するものである。

（１） 0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）、ラジカル重合性モノマー（B）、硬化剤（C）、及び収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得ら
10 れるビニルエステル樹脂（d）を0.5～5質量％含浸させた炭素繊維（D）からなる組成物を硬化させて製造した炭素繊維強化樹脂複合材料。

（２） 硬化剤（C）が、有機過酸化物硬化剤とエポキシ樹脂硬化剤とを含む（１）に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

（３） エポキシ樹脂硬化剤がイミダゾール類である（２）に記載の
15 炭素繊維強化樹脂複合材料。

（４） エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）の有するエチレン性不飽和基がアクリル酸残基またはメタクリル酸残基である（１）に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。

（５） Tgが150℃以上である（１）に記載の炭素繊維強化樹脂
20 複合材料。

（６） 0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）、ラジカル重合性モノマー（B）、硬化剤（C）、及び収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得ら
25 れるビニルエステル樹脂（d）を0.3～5質量％含浸させた炭素繊維（D）とからなる炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。

（７） 硬化剤（C）が、有機過酸化物硬化剤とエポキシ樹脂硬化剤

とを含む（６）に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。

（８） エポキシ樹脂硬化剤がイミダゾール類である（６）に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。

（９） エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（Ａ）の有するエチレン性不飽和基がアクリル酸残基またはメタクリル酸残基である（６）に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。

（１０） エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（Ａ）を１００質量部と、ラジカル重合性モノマー（Ｂ）を１０～５０質量部と、硬化剤（Ｃ）に含まれる有機過酸化物が前記（Ａ）と（Ｂ）との合計量１００質量部に対して０．１～５質量部と、硬化剤（Ｃ）に含まれるエポキシ樹脂硬化剤が前記（Ａ）と（Ｂ）との合計量１００質量部に対して０．１～５質量部と、収束剤が収束剤を含浸した炭素繊維（Ｄ）を基準としてその０．３～５質量％と、炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物全質量を基準としてその５０～８０質量％を占める炭素繊維（Ｄ）とからなる（６）に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。

（１１） ０．８～０．３当量のエポキシ基と０．２～０．７当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（Ａ）とラジカル重合性モノマー（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）との樹脂混合物と、収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂（ｄ）を０．３～５質量％含浸させた炭素繊維（Ｄ）とを混練する炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物の製造方法。

（１２） ０．８～０．３当量のエポキシ基と０．２～０．７当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（Ａ）とラジカル重合性モノマー（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）との樹脂混合物と、収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂（ｄ）を０．３～５質量％含

浸させた炭素繊維（D）とを混練して炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物を得、次いで前記炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物を引抜き成形する引抜き成型品の製造方法。

5 図面の簡単な説明

第1図は実施例1、第2図は実施例2、第3図は実施例3、第4図は比較例1、第5図は比較例2、第6図は比較例3、第7図は比較例4、第8図は比較例5で得られた炭素繊維強化樹脂複合材料の破断面を示す電子顕微鏡写真ある。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料用組成物は、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸とをエポキシ基1当量に対してエチレン性不飽和カルボン酸を0.2～0.7
15 当量の割合で反応させることにより得られる、0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）、ラジカル重合性モノマー（B）、硬化剤（C）、及び収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸との付加反応により得られるビニルエステル樹脂（d）を含浸させ
20 た炭素繊維（D）を必須とする未硬化の組成物である。

また、本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料は、上記組成物を硬化させて製造した複合材料（成型品）である。

エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）は、炭素繊維との親和性が高く、炭素繊維表面を良く濡らす。このため、硬化したマトリックス樹脂と炭素繊維との界面における接着性は大きなものとなる。このため炭
25 素繊維強化樹脂複合材料の諸物性が向上する。

エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）としては例えばビスフェノ

ールAモノグリシジルエーテルモノメタクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルモノメタクリレート等のエポキシ基含有ビニルエステル樹脂が挙げられる。

5 エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）は、例えばエポキシ基を分子中に2個以上、好ましくは2～6個を有するエポキシ樹脂と、エチレン性不飽和カルボン酸とを反応させることにより得ることができる。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等を例示できる。

10 エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等を例示できる。

この反応においては、前記エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.2～0.7当量のエチレン性不飽和カルボン酸を反応させる。反応は略化学量論的に進行する。従って、上記範囲内の当量比で反応させることにより、樹脂組成中にエポキシ基が0.8～0.3当量の当量比で、
15 また、エチレン性不飽和カルボン酸エステル基が0.2～0.7当量の当量比で共存するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂が得られる。

エチレン性不飽和カルボン酸エステル基がエポキシ基の1当量当たり0.2当量未満の場合には、得られる炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物の硬化速度は小さい。

20 また、エチレン性不飽和カルボン酸エステル基がエポキシ基の1当量当たり0.7当量を超える場合には、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面の接着性が悪くなる。すなわち、通常のエポキシ基を殆ど含有していないビニルエステル樹脂を用いる炭素繊維強化樹脂複合材料と略同等の界面の接着強度になる。

25 エチレン性不飽和カルボン酸と反応させる、エポキシ基を分子中に2個以上有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールとエピハロヒドリンとの縮合によって得られるグリシジルエーテル、フェノール及びクレ

ゾールノボラックとエピハロヒドリンとの縮合によって得られるノボラック型グリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノール及びハロゲン化ノボラックとエピハロヒドリンとの縮合によって得られるハロゲン化グリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホン又はアミノフェノールとエピハロヒドリンとの縮合により得られるアミン型グリシジルエーテル、シアヌル酸やイソシアヌル酸とエピハロヒドリンとの縮合によって得られるトリアジン型グリシジルエーテル、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の多塩基酸とエピハロヒドリンとの縮合によって得られるグリシジルエステル、ビスフェノールのアルキレンオキシド付加物とエピハロヒドリンとの縮合によって得られるグリシジルエーテル等の樹脂を挙げることができる。また、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。

分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のエポキシ当量は、100～1000であることが好ましい。エポキシ樹脂のエポキシ当量が100未満の場合は、樹脂硬化物の物性、特に可撓性が悪くなり易い。また、エポキシ樹脂のエポキシ当量が1000を超える場合は、樹脂の粘度が高くなる。その結果、炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物を製造する際に各炭素繊維間への樹脂の含浸性が低下しやすくなる。

上記反応により得られるエポキシ基含有ビニルエステル樹脂の分子量としては、重量平均分子量が300～5000であることが好ましい。

また、上記反応により得られるエポキシ基含有ビニルエステル樹脂の、貯蔵安定性を増し、ラジカル重合速度を調整する目的で、ヒドロキノン、モノメチルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、銅塩等、公知の重合禁止剤を添加することができる。

予めエポキシ基含有ビニルエステル樹脂に界面活性剤を添加しておいても良い。これにより、成形前に行われる、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂と硬化剤との混合攪拌時に発生する気泡を抑制できる。更に、

成形型とエポキシ基含有ビニルエステル樹脂との粘着、接着により生じる引き抜き抵抗を減らすこともできる。

ラジカル重合性モノマー（B）は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）とラジカル重合して高分子を生成する。また、エポキシ基含有
5 ビニルエステル樹脂（A）が含まれる炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物の粘度を適切に調整し、炭素繊維（D）中へのエポキシ基含有ビニルエステル樹脂の含浸を促進させる。

エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）自体は粘度が高いので、強化材である炭素繊維等への含浸不良が起こりやすくなる。スチレン等の
10 ラジカル重合性モノマー（B）を添加することにより、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）は希釈されて粘度が低下し、その結果炭素繊維（D）に対する含浸性を高めることができる。

ラジカル重合性モノマー（B）が存在しない場合は、炭素繊維（D）中へのエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）の含浸に長時間を要し、
15 炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物の生産性を著しく悪化させる。

ラジカル重合性モノマー（B）としてはスチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン等のビニルモノマー、及びエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、
20 ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、
25 ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートモノマーを用いることができる。

-10-

ラジカル重合性モノマー（Ｂ）は、上記エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（Ａ）１００質量部に対して１０～５０質量部配合することが好ましい。

硬化剤（Ｃ）は、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（Ａ）に結合しているエチレン性不飽和基およびラジカル重合性モノマー（Ｂ）を硬化させる

硬化剤（Ｃ）は、有機過酸化物硬化剤に加えて、エポキシ基を硬化させるエポキシ樹脂硬化剤を併用することが好ましい。エポキシ樹脂硬化剤を併用することにより、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂を完全に硬化させる。

有機過酸化物硬化剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジクミルペルオキシド、１，１－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチルシロキサン、ラウロイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ヘキシルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルペルオキシベンゾエート、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート等が例示できる。更に、メチルエチルケトンペルオキシド等のケトンペルオキシドとコバルト塩、クメンヒドロペルオキシドとマンガン塩、ベンゾイルペルオキシドとジメチルアニリン等の酸化還元系硬化剤も使用できる。

有機過酸化物硬化剤の使用量は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（Ａ）及びラジカル重合性モノマー（Ｂ）の合計量１００質量部に対して０．１～５質量部が好ましい。これら有機過酸化物硬化剤は、単独であるいは２種以上を併用して使用することができる。

エポキシ樹脂硬化剤としては、イミダゾール類、アミン類、酸無水物類、ポリフェノール類、潜在性硬化剤等が挙げられる。中でも中温から高温における硬化性に優れ、かつ硬化剤添加後の樹脂ライフに優れるイ

ミダゾール類が好ましい。

イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール等が挙げられる。

アミン類としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メンセンジアミン、イソフォロンジアミン等の脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシリレンジアミン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

酸無水物類としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ペンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等が挙げられる。

ポリフェノール類としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ポリビニルフェノール等が挙げられる。

潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド等の塩基性活性水素化合物、三フッ化ホウ素アミン塩等のルイス酸塩、プレステッド酸塩、アミンイミド等が挙げられる。

これらのエポキシ樹脂硬化剤は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）及びラジカル重合性モノマー（B）の合計量100質量部に対して0.5～70質量部の範囲で使用できる。エポキシ樹脂硬化剤は、単

独であるいは2種以上を併用することができる。

また、通常使用されているエポキシ樹脂の硬化促進剤も使用できる。例えば酸無水物系硬化剤に対する三級アミン類、アミン系硬化剤に対するサリチル酸やジシアンジアミド等の硬化促進剤を硬化剤と併用して使用することができる。

本発明において用いられる炭素繊維（D）は、炭素繊維フィラメントに収束剤を含浸させて束ねたもの（炭素繊維ストランド）である。

収束剤はエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸との付加反応により得られるビニルエステル樹脂（d）を必須成分として含有する。このビニルエステル樹脂（d）は、エポキシ基を実質的に持たない。

ビニルエステル樹脂（d）は耐熱性及び適度な反応性を有している。このビニルエステル樹脂（d）のエチレン性不飽和基がラジカル重合性を有しているので、上記エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）と、ラジカル重合性モノマー（B）と、収束剤に含まれるビニルエステル樹脂（d）とは共重合して硬化する。この共重合に加え、炭素繊維（D）表面に存在する各種官能基とエポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）のエポキシ基とが反応し、これらの間に強固な結合状態が形成される。この炭素表面に存在する各種官能基とエポキシ基含有ビニルエステル樹脂のエポキシ基との結合は、公知の炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の結合様式と同様で、強固なものである。

収束剤成分にビニルエステル樹脂（d）を含まない場合は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂の炭素繊維間への浸透性が悪くなり、また成形後は得られる複合材料のマトリックス樹脂と炭素繊維との密着性が悪くなる。その結果得られる炭素繊維強化樹脂複合材料の物性が低下する。

ビニルエステル樹脂（d）としては、公知のエポキシ樹脂と、エチレン性不飽和カルボン酸とを反応させることにより得られるビニルエステル樹脂を用いることもできる。この化合物分子中には、エポキシ基は実

質的に含まれていない。また、エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸等を例示できる。

ビニルエステル樹脂（d）の平均分子量は400～3000のものが好ましく、500～2000のものがより好ましい。

- 5 収束剤として用いるビニルエステル樹脂（d）はエチレン性不飽和基が側鎖や主鎖の何れに結合していても良い。分子の両末端にエチレン性不飽和カルボン酸エステル基を結合した鎖状高分子化合物がより好ましい。ビニルエステル樹脂（d）が鎖状高分子化合物であって、その主鎖の両末端にエチレン性不飽和基が結合している化合物は硬化反応の制御
- 10 がしやすいので、収束剤として好ましい。

収束剤として用いるビニルエステル樹脂（d）としては、ビスフェノールA系メタクリル型ビニルエステル樹脂（共栄社化学株式会社製エポキシエステル3000M、エポキシエステル3002M）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

- 15 収束剤には、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂や、その変性物を補助成分として使用することができる。更には、これらの2種類以上を組み合わせ

- 20 これらの補助成分を使用する場合には、必須成分であるビニルエステル樹脂（d）を収束剤中に30質量%以上含むことが好ましい。

炭素繊維に含浸させる収束剤量は、炭素繊維の0.3～5.0質量%であることが好ましく、1.0～4.0質量%がより好ましい。収束剤の含浸量が0.3質量%未満の場合は、炭素繊維とマトリックス樹脂との

- 25 の接着性が低下し、また炭素繊維の収束性が劣るため操作性が悪くなる傾向にある。一方、収束剤の付着量が5.0質量%を超える場合は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂が炭素繊維ストランド中に含浸され難

くなる傾向がある。

本発明で用いられる炭素繊維（D）は、ポリアクリロニトリル（PAN）系、レーヨン系、ピッチ系等の炭素繊維が好ましい。これらの炭素繊維（D）は、それぞれ公知の方法で紡糸後、耐炎化（不融化）、炭素化、更に必要に応じて黒鉛化処理して製造される。通常、これらの炭素繊維は1000～5000本のフィラメントが束ねられたストランドとして供給されている。

これらの炭素繊維のうち、本発明においては取り扱い性、製造工程通過性に優れたPAN系炭素繊維を用いることが特に好ましい。ここで、PAN系炭素繊維とは、アクリロニトリル構造単位を主成分とし、イタコン酸、アクリル酸、アクリルエステル、アクリルアミド等のビニル単量体単位を10モル%以下含有する共重合体を出発原料とし、これを酸化雰囲気中で熱処理することにより耐炎化し、次いで不活性雰囲気中で炭素化又は黒鉛化した繊維である。

これら炭素繊維は、通常表面処理が施されている。表面処理の方法には、大別して液相処理、気相処理がある。表面処理方法は実際の製造プロセスにあわせて適宜選択可能である。操業安定性を維持し、均一な表面処理を行う観点から、液相電解酸化処理が好ましい。表面処理を施された炭素繊維は十分に洗浄され、電解酸化処理の際に付着した電解質が除去される。

炭素繊維の表面処理の程度は、X線光電子分光法により測定される炭素繊維表面酸素濃度比O/Cで判断できる。マトリックス樹脂と炭素繊維表面との反応を生じさせ、これにより両者間の接着力を高めるためにはO/Cが0.1～0.3であることが好ましい。

一例として、O/Cは次に記載の方法によって求めることができる。日本電子株式会社製X線光電子分光器ESCA JPS-9000MXの 10^{-6} Paに減圧した測定室中に予め収束剤を除去した炭素繊維を

入れる。Mgを対極として電子線加速電圧10kV、電流10mAの条件で発生させたX線を該炭素繊維に照射する。X線照射により発生する炭素原子、酸素原子の光電子スペクトルを測定し、その面積比を算出する。発生する光電子の割合は各元素により異なる。この日本電子株式会社製X線光電子分光器ESCA JPS-9000MXの装置特性を加味した換算計数は2.69である。この測定法自体は公知のものである。

表面処理を施された炭素繊維には、前記収束剤が含浸される。前記収束剤を炭素繊維に含浸させることにより、炭素繊維フィラメントを収束させ、毛羽の発生を抑制し、取り扱い性を向上させる。更に、炭素繊維間にエポキシ基含有ビニルエステル樹脂の含浸を容易にさせる。また、該組成物を硬化させる際に共重合反応により炭素繊維表面とマトリックス樹脂とを化学結合させ、両者間の接着力を高める。

収束剤を炭素繊維に含浸させる方法としては、スプレー法、液浸法、転写法等、既知の方法を適宜採択し得る。汎用性、高効率性、均一な含浸性に優れる点で、液浸法が特に好ましい。

液浸法に於いては、炭素繊維を収束剤液に浸漬する際に、収束剤液中に設けられた液没ローラー又は液浸ローラーによって、炭素繊維ストランドの開繊と搾りを繰り返すことが好ましい。この操作により炭素繊維ストランドの内部まで収束剤が均一に含浸される。

液浸法を用いる収束剤含浸処理においては、アセトン等の溶剤に収束剤を溶解させ、この溶液中に炭素繊維を浸漬する溶剤法も採用可能である。しかし、乳化剤等を用いて収束剤を乳化した水系エマルジョン中に炭素繊維を浸漬するエマルジョン法が、人体への安全性及び自然環境の汚染を防止する観点から好ましい。

また、炭素繊維の取り扱い易さ、耐擦過性の向上、含浸性の向上、毛羽立ち防止を目的として、分散剤、界面活性剤等の補助剤を添加しても良い。これらは、予め収束剤中に添加されていても良く、又は別途炭素

繊維に付与しても良い。補助剤の添加量は、炭素繊維に対する収束剤の含浸量の70質量%以下が好ましい。

収束剤の含浸処理後、炭素繊維ストランドを通常の乾燥工程送る。この工程で、収束剤含浸時の分散媒であった水の乾燥あるいは溶媒である溶剤の乾燥を行う。乾燥工程は乾燥炉を通過させる方法、加熱したロー

5 ラーに接触させる方法等、既知の方法を採択し得る。乾燥温度は特に制限がなく、常法に従うことが好ましい。例えば、汎用的な水系エマルションの収束剤を含浸させる場合は、通常80～200℃で乾燥させる。

また、乾燥工程の後、炭素繊維を200℃以上の熱処理工程で処理す

10 ることもできる。この熱処理により、炭素繊維表面と収束剤とが反応し、また収束剤同士が熱重合して高分子量化する。その結果、後の成型工程でマトリックス樹脂を形成するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂中へ収束剤が溶解して移動することが抑制され、最終的には炭素繊維とマトリックス樹脂との界面の接着性が向上することになる。

15 本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料は、エポキシ基含有ビニルエステル樹脂（A）、ラジカル重合性モノマー（B）、及び硬化剤（C）からなる樹脂混合物を、収束剤含浸処理を行った炭素繊維（D）に含浸させて本発明炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物とし、この組成物を硬化させることにより製造することが好ましい。

20 樹脂混合物を炭素繊維に含浸させる方法としては、スプレー法、液浸法、転写法、移送法等、既知の方法を採択し得る。汎用性、効率性、含浸の均一性等に優れることから液浸法が特に好ましい。樹脂混合物の含浸の際には、均一な含浸を短時間で行うために炭素繊維ストランドが開

織されていることが好ましい。

25 例えば、ローラーやガイドで炭素繊維ストランドをしごいたり、糸出し部において炭素繊維繰り出し張力を調整すること等により炭素繊維ストランドを開織できる。

炭素繊維中の樹脂混合物の含有量を調節する方法としては、炭素繊維を短い筒状のダイスを通過させる方法が好ましい。

例えば上記例のようにして製造した炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物を、その後続けて成形工程に送り、所定形状の成型品にしてもよい。この場合は、前記ダイスは所定本数の炭素繊維ストランドを成型型内へ導くためのガイドとしても機能し、型内への導入を容易にする作用も備えることになる。

樹脂混合物の含浸量は、樹脂混合物と収束剤を付与した炭素繊維とで構成される本発明の炭素繊維強化樹脂複合材料用製造組成物全質量当たり 50～80 質量%の範囲とすることが好ましい。

引抜き成形工程に於いては、温度調整が可能な加熱硬化用成型型を用いることが好ましい。成型型は電熱ヒーター等で加熱制御できるものが好ましい。成型型入口においては、炭素繊維から搾り出されて樹脂混合物が堆積する。この堆積した樹脂が時間の経過と共に硬化して入口に固着することを避けるため、成型型の入口温度は使用する硬化剤（C）の作用温度より低く保つことが好ましい。そのため、成型型の入口付近とその他の部分の温度を別々に制御できる構造の成型型が好ましい。例えば、成型型の加熱帯温度を 2 段階以上に分割して制御できる構造にし、入口付近温度を他の部分よりも低温に保つ。これにより、入口付近に付着する樹脂混合物の硬化を抑制しつつ、後段でより該組成物を高温加熱して硬化させ、賦形と成形を行う。加熱温度は組成物の組成等により異なるが、通常は型の入り口付近の温度は 60～100℃、硬化温度は 80～200℃とすることが好ましい。

このようにして製造した本発明の炭素繊維強化複合材料はガラス転移温度 T_g が 150℃以上、好ましくは 180℃以上、曲げ強度は 800 MPa 以上、好ましくは 900 MPa 以上である。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例及び比較例に記載された各条件により炭素繊維強化樹脂複合材料を作製した。炭素繊維ストランド、使用した各樹脂、得られた炭素繊維強化樹脂複合材料の諸物性値を、以下に記載の方法により測定した。

＜樹脂のエポキシ当量＞

樹脂のエポキシ当量は J I S K 7 2 3 6 に準拠して測定した。

1 0 0 0 c m³ のフラスコに $6 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4}$ モルのエポキシ基に相当する樹脂量をはかり採り (W_r)、クロロホルム 1 0 c m³ を加えた。マグネチックスターラーを用いてクロロホルムで樹脂を溶解させた後、室温まで冷やし、これに酢酸 2 0 c m³ を加えた。更に臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液 1 0 c m³ を加え、過塩素酸酢酸溶液で滴定を行った。エポキシ当量 E_s を下式 (1) により算出した。

$$E_s = 1000 \times W_r / [(V_s - V_0) \times \{1 - (t_0 - t_s) / 100\}] \times C_s \quad (1)$$

E_s : エポキシ当量

V_s : 終点までに滴定に消費した過塩素酸酢酸溶液の量 (c m³)

V_0 : 空試験における終点までの滴定に消費した過塩素酸酢酸溶液の量 (c m³)

t_0 : 試験及び空試験時の過塩素酸酢酸溶液の温度 (℃)

t_s : 標定時の過塩素酸酢酸溶液の温度 (℃)

C_s : 標定時の過塩素酸酢酸溶液の濃度 (モル / d m³)

＜樹脂の粘度＞

樹脂の粘度は J I S K 6 9 0 1 に準拠して測定した。

樹脂 2 0 0 g を 3 0 0 c m³ のトールピーカーに採り、時計皿で蓋をした。2 5 ℃ に設定された恒温槽中に 9 0 分間ピーカーを静置後、ブルックフィールド型粘度計で粘度を測定した。

＜重量平均分子量＞

樹脂の重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定した。

昭和電工（株）製 S h o d e x G P C L F 8 0 4 を 2 本 直 列 に 接
5 続したカラムを備えた昭和電工（株）製 G P C S Y S T E M - 2 1
（検出器：示差屈折計）を用いた。オープン温度は 4 0 ℃であった。テ
トラヒドロフランを溶離液とし、溶離液の流速は 1 . 0 c m ³ / 分あ
った。樹脂濃度 0 . 3 質量% のテトラヒドロフラン溶液 0 . 1 c m ³ を液
体クロマトグラフに注入した。標準ポリスチレンを同条件で測定して得
1 0 られた検量線を用いて、得られたクロマトグラムを解析し、樹脂の重量
平均分子量（ポリスチレン換算値）を求めた。

＜高温硬化特性＞

高温硬化特性は J I S K 6 9 0 1 に規定される 1 3 0 ℃恒温硬化
特性の測定方法を参考にして測定した。

1 5 所定量の硬化剤を 1 5 0 c m ³ のビーカーにはかり採り、これに試料
1 0 0 g を加えてガラス棒で均一になるまでよく攪拌した。時計皿でビ
ーカーを覆い 4 5 分間静置した後、試験管に 7 5 m m の高さになるよう
に注ぎ、試料中心部に熱電対を固定した。1 4 5 ℃に加熱した恒温槽に、
この試料の入った試験管を試料の表面が浴液面下 2 0 m m となるように
2 0 固定し、6 5 ℃から最高発熱温度に達するまでの時間と最高発熱温度を
測定した。

＜体積収縮率＞

樹脂の体積収縮率は J I S K 6 9 0 1 に準拠して測定した。

ラジカル重合性モノマー（B）と樹脂との混合物 1 0 0 質量部に対し
2 5 て有機過酸化物硬化剤（C）としてペルオキシケタール系過酸化物（日
本油脂（株）製パーヘキサ 3 M）1 . 5 質量部、ペルオキシジカーボネ
ート系過酸化物（日本油脂（株）製パーロイル T C P）0 . 5 質量部、

また必要に応じて、エポキシ樹脂硬化剤としてイミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤（四国化成工業（株）製キュアゾール 2 M Z） 1.0 質量部を添加した樹脂混合物 5 g を試験管に入れた。

これを 80℃ で 90 分加熱した後、更に 150℃ で 2 分間加熱して樹脂混合物を硬化させた。デシケーター中で室温まで冷却後、密度（ d_p （ g/cm^3 ））を測定した。

一方、樹脂とラジカル重合性モノマーの混合物（硬化剤（C）未添加） 5 g を 150℃ に加熱したシリコンオイル中で加温して密度（ d_r （ g/cm^3 ））を測定した。体積収縮率（ S_v （%））を下式（2）より算出した。

$$S_v = (1 - d_r) / d_h \times 100 \quad (2)$$

＜炭素繊維の線密度＞

炭素繊維の線密度は J I S R 3911 に準拠して測定した。

収束剤を含浸させる前の炭素繊維ストランドを 1 m に切り出し、秤量瓶に入れた。秤量瓶の蓋を開けたまま、105℃ の熱風循環式乾燥機で 90 分間炭素繊維ストランドを乾燥させた。デシケーター中で放冷し、室温まで下がったところで秤量瓶に蓋をして、電子天秤を用いて 0.1 mg まで秤量した（ m_t （g））。炭素繊維の線密度（ T_t （Tex））を下式（3）により算出した。

$$T_t = 1000 \times (m_t - m_0) \quad (3)$$

m_0 ：秤量瓶の質量（g）

＜炭素繊維の収束剤含浸量、及び炭素繊維体積含有率＞

以下のように硫酸分解法により測定した（炭素繊維体積含有率は J I S K 7075 に準拠）。

試験片（炭素繊維の収束剤含浸量測定用としては 1.6 g、炭素繊維体積含有率測定用としては 0.5 g）を切り出し、乾燥質量（ W_p （g））を測定した。その後、試験片に濃硫酸 30 cm^3 を加え、12

0 分間加熱沸騰させた。次いで 5 分間後、過酸化水素水を滴下し、収束剤或いは樹脂の分解によって生じた色が消え透明になるまで加熱して酸化反応を続けた。更に過酸化水素水 2 cm^3 を加え、10 分間加熱した後、放冷した。ガラスフィルタを用いて、得られた酸化反応後の反応混合液から炭素繊維をろ別した。炭素繊維を純水にて洗浄後、ガラスフィルタと共に炭素繊維を乾燥させた。このようにして収束剤或いは樹脂を除去した炭素繊維の質量 ($W_f \text{ (g)}$) を測定した。収束剤付着量 ($W_s \text{ (%)}$) 及び炭素繊維体積含有率 ($V_f \text{ (%)}$) を下式 (4)、(5) より算出した。

$$10 \quad W_s = [(W_p - W_f) / W_p] \times 100 \quad (4)$$

$$V_f = [(W_f / \rho_f) \div (W_p / \rho_p)] \times 100 \quad (5)$$

ρ_p : 炭素繊維強化樹脂複合材料の密度 (g / cm^3)

ρ_f : 炭素繊維の密度 (g / cm^3)

<複合材料の曲げ強度>

15 複合材料の曲げ強度は J I S K 6913 に準拠して測定した。

円柱状の複合材料 (成形品) を長さ 70 mm に切断し、試験片の直径をマイクロメーターで測定した ($D_p \text{ (mm)}$)。支点間距離を 50 mm、クロスヘッドスピードを 3.0 mm/分として、万能試験機で試験片の破壊荷重 ($P \text{ (N)}$) を測定した。複合材料の曲げ強さ ($\sigma_f \text{ (MPa)}$) を下式 (6) より算出した。

$$20 \quad \sigma_f = 400 \times P \times / (\pi \times D_p^3) \quad (6)$$

π : 円周率

<樹脂浴における含浸性>

後述する成形評価時に、樹脂浴において炭素繊維ストランドに対する樹脂混合物の濡れ具合を観察した。樹脂混合物が素早く (20 秒以内) 炭素繊維ストランド中に均一に浸透する場合を (G)、樹脂混合物がゆっくり (60 以内) 炭素繊維ストランド中に均一に浸透する場合を (M)、

樹脂混合物が炭素繊維の収束剤によりはじかれ炭素繊維ストランド中に均一に浸透しない場合を(B)とした。

<濡れ性>

成形した試験片を折り曲げ、破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

- 5 炭素繊維表面に樹脂が多く残っており、炭素繊維表面と樹脂との接着が十分認められる状態を(G)、炭素繊維表面に樹脂がやや残っているが炭素繊維の素抜けが見られ、炭素繊維表面と樹脂との接着が十分ではない状態を(M)、炭素繊維表面に樹脂が殆ど残っておらずほぼ素抜けて、炭素繊維表面と樹脂との接着が殆ど認められない状態を(B)とした。

10 <ガラス転移温度>

成形した試験片を長さ35mm厚さ2mm幅5mmに切り出し、この試験片を動的粘弾性試験機を用いて昇温速度2℃/分で捻りモード(1Hz、0.1°)で測定した。ガラス転移温度は損失正接(tanδ)の最大値から求めた。

15 実施例1

- 温度計、攪拌機、および還流冷却器を備えたフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製エピコート828、エポキシ当量186)186g(1.0当量)、メタクリル酸51.6g(0.6当量)、ヒドロキノン0.11g(1.0×10^{-3} 当量)、エポキシ樹脂とメタクリル酸の合計100質量部に対して0.2質量部に相当するナフテン酸クロム(クロム含有量3%)0.48gを仕込んだ。空気を吹き込みながら、100℃に加熱し、約10時間反応させ、酸価0、ポリスチレン換算重量平均分子量630の反応物(エポキシ基含有ビニルエステル樹脂)を得た。

- 25 反応物にスチレンモノマーを全体の25質量%となるように添加し、粘度2.5dPa・s(25℃)の樹脂A-1を得た。

PAN系炭素繊維(東邦テナックス(株)製ベスファイト、引張り強

-23-

度 5 0 0 0 M P a、引張り弾性率 2 4 0 G P a、線密度 8 0 0 T e x) に収束剤としてビニルエステル樹脂 (d) (共栄社化学 (株) 製エポキシエステル 3 0 0 0 M) を 1 質量%含浸させて炭素繊維 1 を得た。

樹脂 A-1 1 0 0 質量部に有機過酸化物硬化剤としてペルオキシケ
5 タール系過酸化物 (日本油脂 (株) 製パーヘキサ 3 M) 1. 5 質量部、
ペルオキシジカーボネート系過酸化物 (日本油脂 (株) 製パーロイル T
C P) 0. 5 質量部、エポキシ樹脂硬化剤としてイミダゾール系エポキシ
樹脂硬化剤 (四国化成工業 (株) 製キュアゾール 1 B 2 M Z) 1. 0
質量部を添加して混合攪拌した。得られた混合物を樹脂浴に投入した。

10 炭素繊維の解舒装置に炭素繊維 1 が巻き取られた紙管を掛け、トータル
線密度が 3 6 0 0 0 T e x に解織された炭素繊維をガイドを介して前
記樹脂浴中に導いた。次いで、樹脂混合物を含浸させた炭素繊維を、ダ
イスに導いた。ダイスを通過して樹脂混合物を含浸させた炭素繊維を金
型に導き硬化させた。前記金型は、2 段階の温度ゾーン (入口温度 1 0
15 0 °C、硬化温度 1 6 0 °C) を設定可能な加熱装置を具備した長さ 7 0 c
m、内径 6 m m のものである。硬化させて得られた複合材料を引き取り
装置を用いて 3 5 c m / 分で連続的に引き取りながら、長さ 3 m 毎に切
断することにより炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

実施例 2

20 実施例 1 と同一の装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (東都化
成 (株) 製エポトート Y D-0 1 1、エポキシ当量 4 8 0) 4 8 0 g
(1. 0 当量)、アクリル酸 2 1. 6 g (0. 3 当量)、ヒドロキノン 0.
0 6 g ($0. 5 \times 10^{-3}$ 当量)、エポキシ樹脂とアクリル酸の合計 1 0
0 質量部に対して 0. 1 質量部に相当するナフテン酸クロム (クロム含
25 有量 3 %) 0. 5 g を仕込み、空気を吹き込みながら、1 0 0 °C に加熱
し、約 1 0 時間反応させて、酸価 0、ポリスチレン換算重量平均分子量
2 6 0 0 の反応物 (エポキシ基含有ビニルエステル樹脂) を得た。反応

物にスチレンモノマーを全量の25質量%となるように添加し、粘度3.0 dPa・s (25℃) の樹脂A-2を得た。

樹脂A-2を用いたほかは実施例1と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

5 実施例3

実施例1と同一の装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製エピコート834、エポキシ当量250）250g（1.0当量）、メタクリル酸38.7g（0.45当量）、ヒドロキノン0.08g（ 0.7×10^{-3} 当量）、エポキシ樹脂とメタクリル酸の合計100質量部に対して0.3質量部に相当するナフテン酸クロム（クロム含有量3%）0.9gを仕込み、空気を吹き込みながら、100℃に加熱した。約10時間反応させ、酸価0、ポリスチレン換算重量平均分子量1700の反応物（エポキシ基含有ビニルエステル樹脂）を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の32質量%となるように添加し、粘度3.2 dPa・s (25℃) の樹脂A-3を得た。

樹脂A-3を用いたほかは実施例1と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

比較例1

20 実施例1で用いたPAN系炭素繊維（東邦テナックス（株）製ベスファイト、引張り強度5000MPa、引張り弾性率240GPa、線密度800Tex）の収束剤として、分子中にエポキシ基を含有していないウレタン変性エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製N320）を含浸させた炭素繊維2を用いたほかは実施例1と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

比較例2

実施例1と同一の装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパ

-25-

ンエポキシレジン（株）製エピコート 834、エポキシ当量 250） 250 g（1.0 当量）、メタクリル酸 86 g（1.0 当量）、ヒドロキノン 0.15 g（ 1.4×10^{-3} 当量）、エポキシ樹脂とメタクリル酸の合計 100 質量部に対して 0.3 質量部に相当するナフテン酸クロム（クロム含有量 3%） 1.0 g を仕込み、空気を吹き込みながら、100℃に加熱した。約 15 時間反応させた時点で反応を終了させ、酸価 7、ポリスチレン換算重量平均分子量 1900 の 0.04 当量のエポキシ基と 0.96 当量のエチレン性不飽和基とを有する反応物を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の 40 質量%となるように添加し、粘度 2.8 dPa・s（25℃）の樹脂 B-1 を得た。

樹脂 B-1 を用い、エポキシ樹脂用硬化剤を用いなかったほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

比較例 3

炭素繊維 2 及び樹脂 B-1 を用い、エポキシ樹脂用硬化剤を用いなかったほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

比較例 4

実施例 1 と同一の装置に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（エピクロン N-740、大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量 17.8） 178 g、アクリル酸 7.2 g（0.1 当量）、ヒドロキノン 0.09 g（ 0.82×10^{-3} 当量）、ナフテン酸クロム（クロム含有量 3%） 0.4 g を仕込み、空気を吹き込みながら、100℃に加熱した。約 6 時間反応させ、酸価 0、ポリスチレン換算重量平均分子量 840 の反応物を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の 20 質量%となるように添加し、粘度 5.0 dPa・s（25℃）の樹脂 B-2 を得た。

樹脂 B-2 を用いたほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。

比較例 5

実施例 1 と同一の装置に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポト
ート YD-014、東都化成（株）製、エポキシ当量 950）950 g、
メタクリル酸 73.1 g（0.85 当量）、ヒドロキノン 0.15 g
（ 1.4×10^{-3} 当量）、ナフテン酸クロム（クロム含有量 3%）1.
5 0 g を仕込み、空気を吹き込みながら、100℃に加熱した。約 9 時間
反応させ、酸価 0、ポリスチレン換算の重量平均分子量 3100 の反応
物を得た。反応物にスチレンモノマーを全体の 25 質量%となるように
添加し、粘度 9.0 dPa・s（25℃）の樹脂 B-3 を得た。

樹脂 B-3 を用いたほかは実施例 1 と同様にして炭素繊維強化樹脂複
10 合材料を得た。

実施例 1～3、比較例 1～5 の評価結果を表 1、2 に示した。

実施例 4、5、比較例 6、7

収束剤の含浸量を表 1、2 に示す量に変更した以外は、実施例 1 と同
様にして炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。これらの評価結果を表 1、
15 2 に示した。

表 1

実施例	1	2	3	4	5
炭素繊維の種類	a	a	a	a	a
収束剤の含浸量 (質量%)	1.0	1.0	1.0	4.0	0.6
樹脂の種類	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1
エポキシ基：エチ レン性不飽和基 (当量)	0.4： 0.6	0.7： 0.3	0.55： 0.45	0.4： 0.6	0.4： 0.6
樹脂の最高発熱温 度(℃)	245	240	250	245	245
最高発熱温度に達 する時間(秒)	130	160	135	130	130
樹脂の体積収縮率 (%)	6	5	6.5	6	6
炭素繊維体積含有 率(%)	70	70	70	70	70
樹脂浴での含浸性	(G)	(G)	(G)	(G)	(G)
濡れ性	(G)	(G)	(G)	(G)	(G)
ガラス転移温度 (℃)	180	182	186	181	180
曲げ強度(MPa)	920	940	950	900	930

表 2

比較例	1	2	3	4	5	6	7
炭素繊維の種類	b	a	b	a	a	a	a
収束剤の付着量(質量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	7.0	0.2
樹脂の種類	A-1	B-1	B-1	B-2	B-3	A-1	A-1
エポキシ基： エチレン性不飽和基(当量)	0.4： 0.6	0.04： 0.96	0.04： 0.96	0.9： 0.1	0.15： 0.85	0.4： 0.6	0.4： 0.6
樹脂の最高発熱温度(℃)	245	235	235	225	230	245	245
最高発熱温度に達するまでの時間(秒)	130	100	100	290	120	130	130
樹脂の体積収縮率(%)	6	7	7	4	6.8	6	6
炭素繊維体積含有率(%)	70	70	70	70	70	70	70
樹脂浴での含浸性	(B)	(G)	(B)	(G)	(G)	(M)	(M)
濡れ性	(B)	(M)	(B)	(G)	(M)	(G)	(M)
ガラス転移温度(℃)	179	151	148	140	160	181	179
曲げ強度(MPa)	410	800	560	650	800	870	830

実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 5 で得られた炭素繊維強化樹脂複合材料の破断面の様子を電子顕微鏡で観察した。それぞれの破断面の電子顕微鏡写真を図 1 ～ 8 に示す。

実施例 1、2、3、比較例 4 で得られた複合材料は、マトリックス樹脂と炭素繊維とのなじみが良く、炭素繊維の表面にマトリックス樹脂が多く残存していた(図 1、2、3、7)。しかし、比較例 4 で得られたものは、硬化時間が長いため、ガラス転移温度、曲げ強度ともに低かった。比較例 1、3 で得られた複合材料は、素抜けが多く、炭素繊維の表

面にマトリックス樹脂は殆ど見られなかった（図 4、6）。比較例 2、5 で得られたものは、炭素繊維の表面にややマトリックス樹脂の存在が確認されたが、素抜けが多いものであった（図 5、8）。

請求の範囲

1. 0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂
- 5 (A)、ラジカル重合性モノマー (B)、硬化剤 (C)、及び収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂 (d) を0.5～5質量%含浸させた炭素繊維 (D) からなる組成物を硬化させて製造した炭素繊維強化樹脂複合材料。
2. 硬化剤 (C) が、有機過酸化物硬化剤とエポキシ樹脂硬化剤と
- 10 を含む請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。
3. エポキシ樹脂硬化剤がイミダゾール類である請求の範囲第2項に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。
4. エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) の有するエチレン性不飽和基がアクリル酸残基またはメタクリル酸残基である請求の範囲第
- 15 1項に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。
5. T_gが150℃以上である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料。
6. 0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂
- 20 (A)、ラジカル重合性モノマー (B)、硬化剤 (C)、及び収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂 (d) を0.3～5質量%含浸させた炭素繊維 (D) とからなる炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。
7. 硬化剤 (C) が、有機過酸化物硬化剤とエポキシ樹脂硬化剤と
- 25 を含む請求の範囲第6項に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。
8. エポキシ樹脂硬化剤がイミダゾール類である請求の範囲第6項

に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。

9. エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) の有するエチレン性不飽和基がアクリル酸残基またはメタクリル酸残基である請求の範囲第6項に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。

5 10. エポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) を100質量部と、ラジカル重合性モノマー (B) を10～50質量部と、硬化剤 (C) に含まれる有機過酸化物が前記 (A) と (B) との合計量100質量部に対して0.1～5質量部と、硬化剤 (C) に含まれるエポキシ樹脂硬化剤が前記 (A) と (B) との合計量100質量部に対して0.1～5質量部と、収束剤を含浸した炭素繊維 (D) を基準としてその0.3～5質量%の収束剤と、炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物全質量を基準としてその50～80質量%を占める炭素繊維 (D) とからなる請求の範囲第6項に記載の炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物。

15 11. 0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) とラジカル重合性モノマー (B) と硬化剤 (C) との樹脂混合物と、収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加反応により得られるビニルエステル樹脂 (d) を0.3～5質量%含浸させた炭素繊維 (D) とを混練する炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物の製造方法。

20 12. 0.8～0.3当量のエポキシ基と0.2～0.7当量のエチレン性不飽和基とを分子中に有するエポキシ基含有ビニルエステル樹脂 (A) とラジカル重合性モノマー (B) と硬化剤 (C) との樹脂混合物と、収束剤としてエポキシ樹脂とエチレン性不飽和カルボン酸の付加
25 反応により得られるビニルエステル樹脂 (d) を0.3～5質量%含浸させた炭素繊維 (D) とを混練して炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物を得、次いで前記炭素繊維強化樹脂複合材料製造用組成物を引抜き

成形する引抜き成型品の製造方法。

Fig. 1



Fig. 2

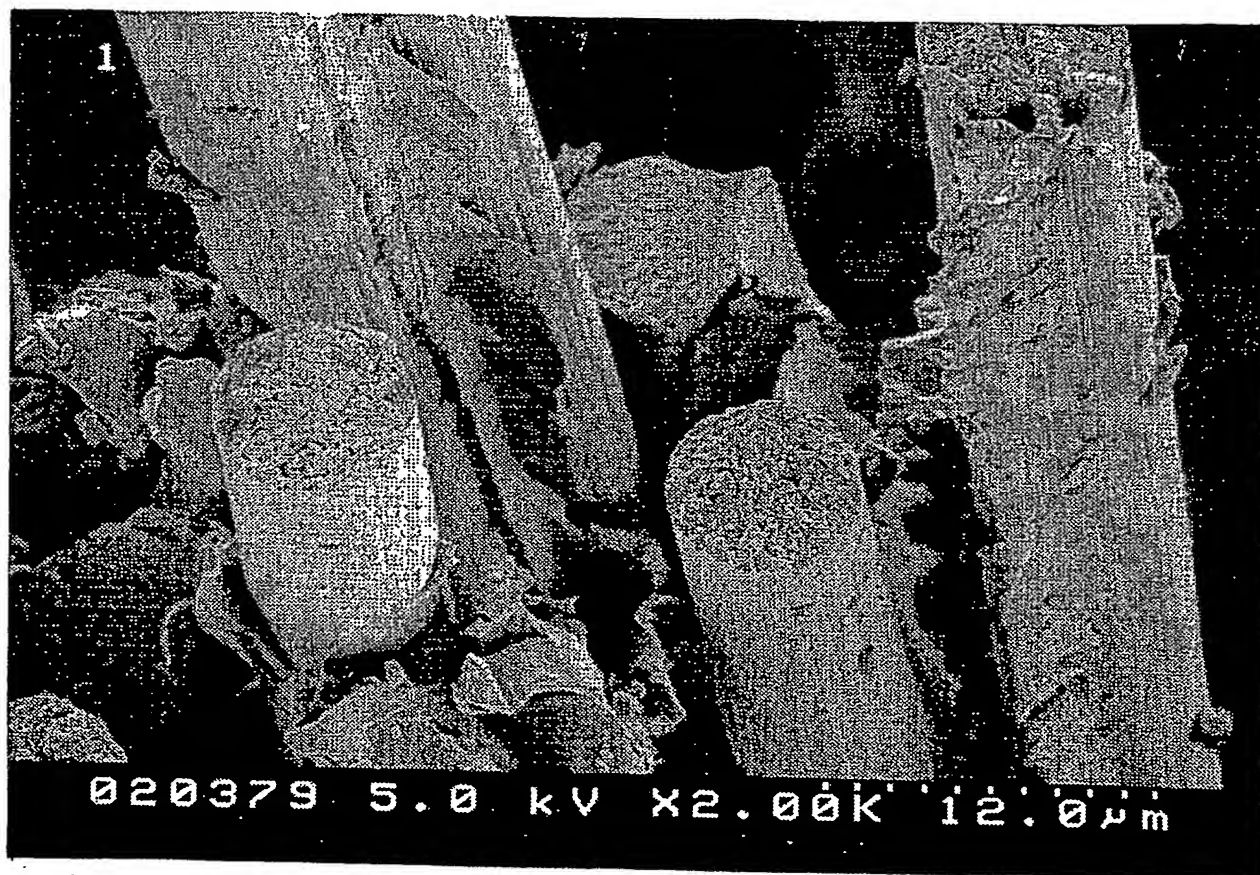


Fig. 3

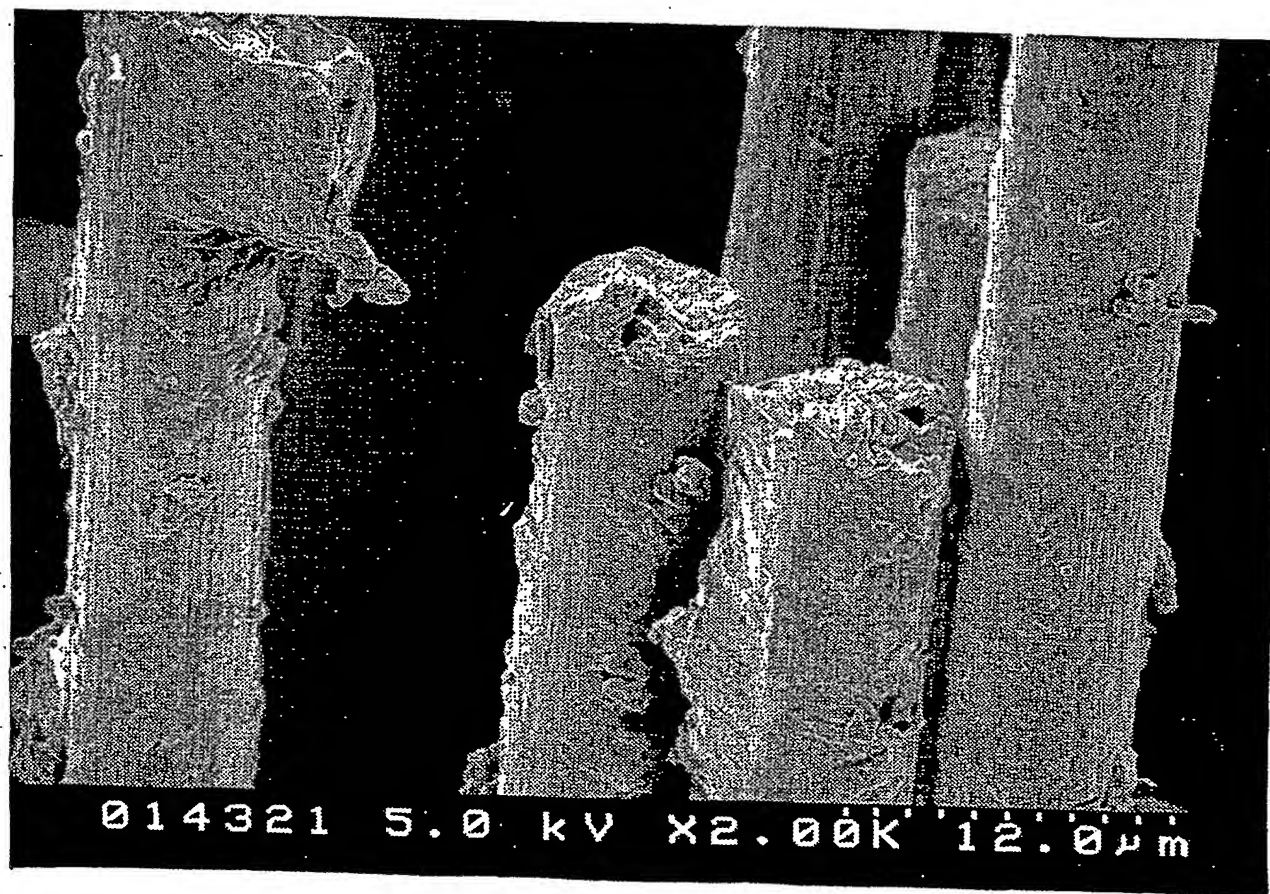


Fig. 4



Fig. 5

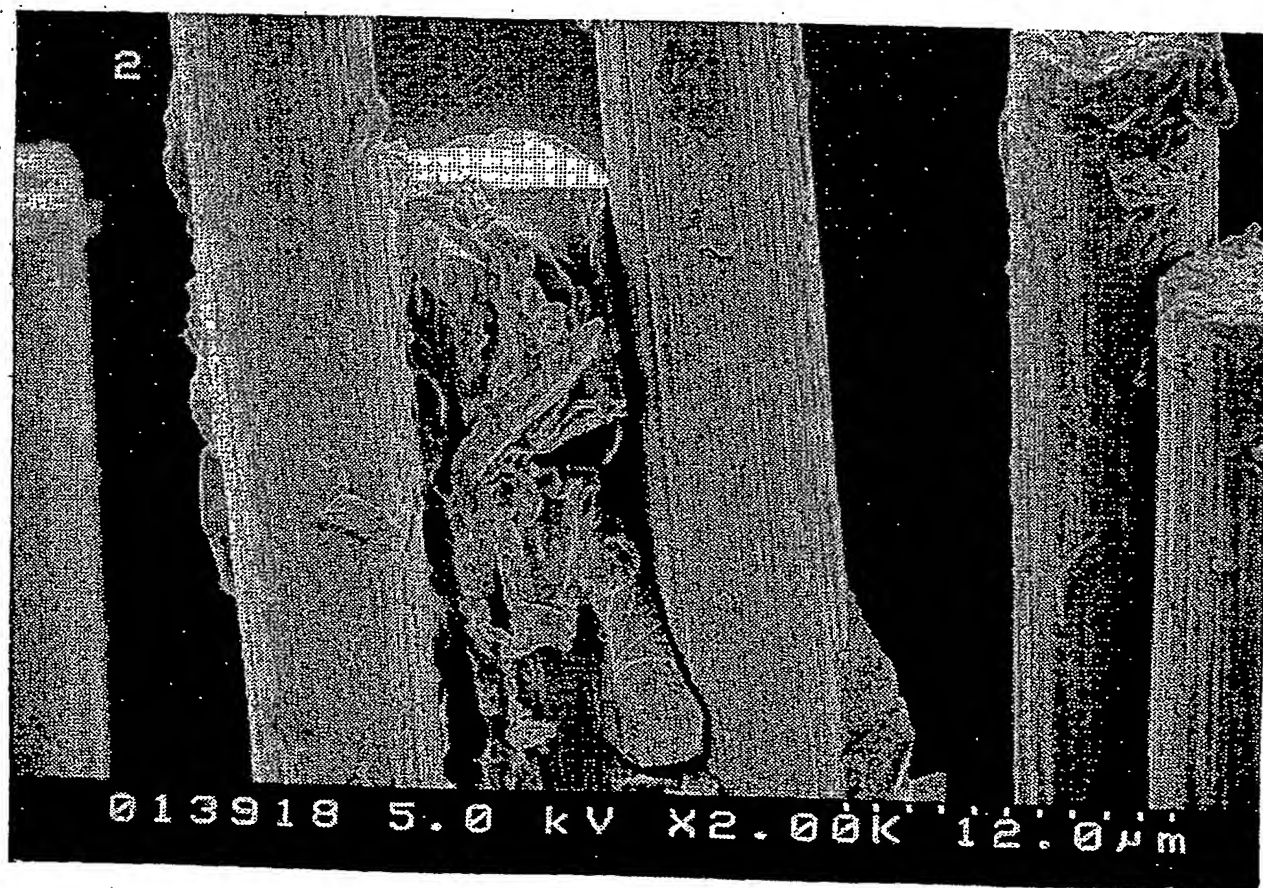
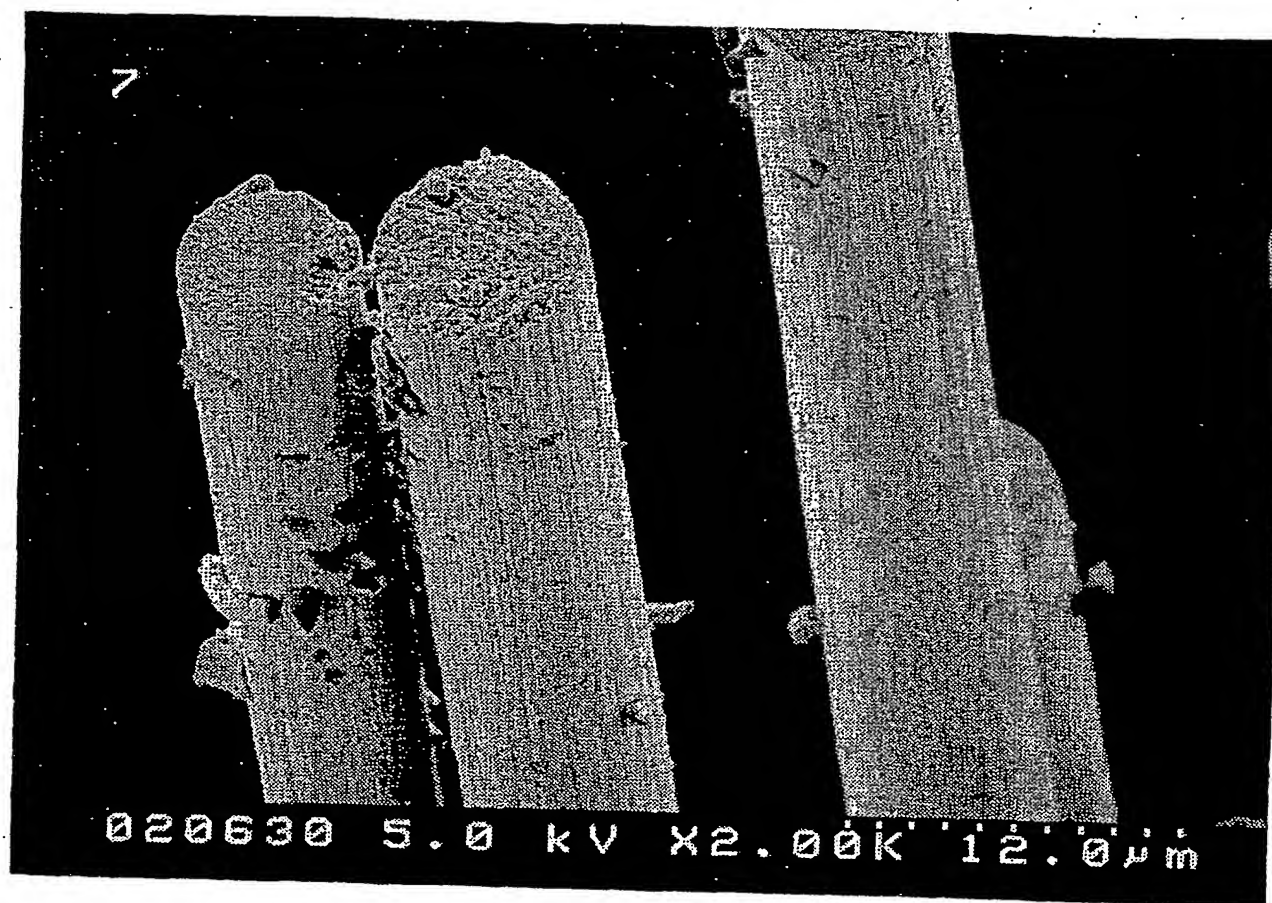


Fig. 6



-7/8-

Fig. 7

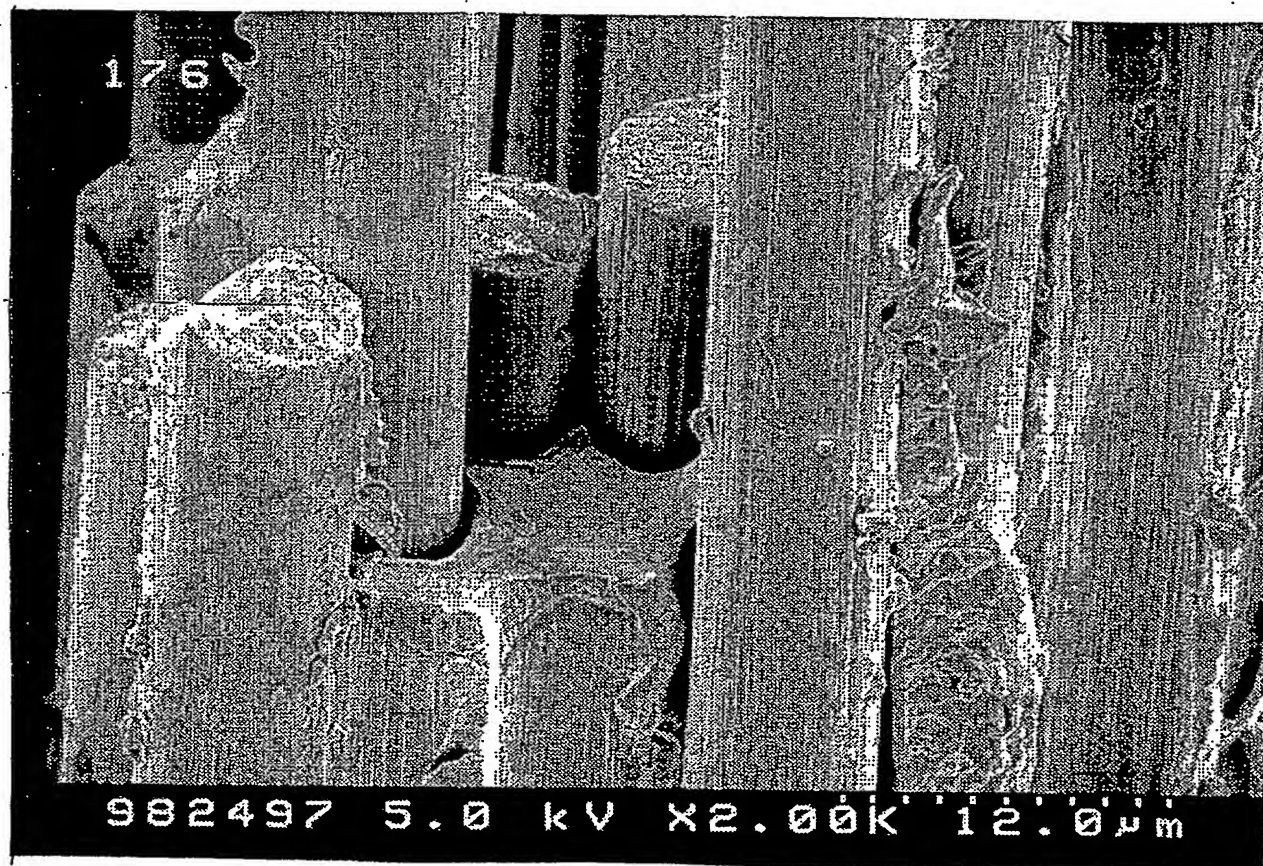
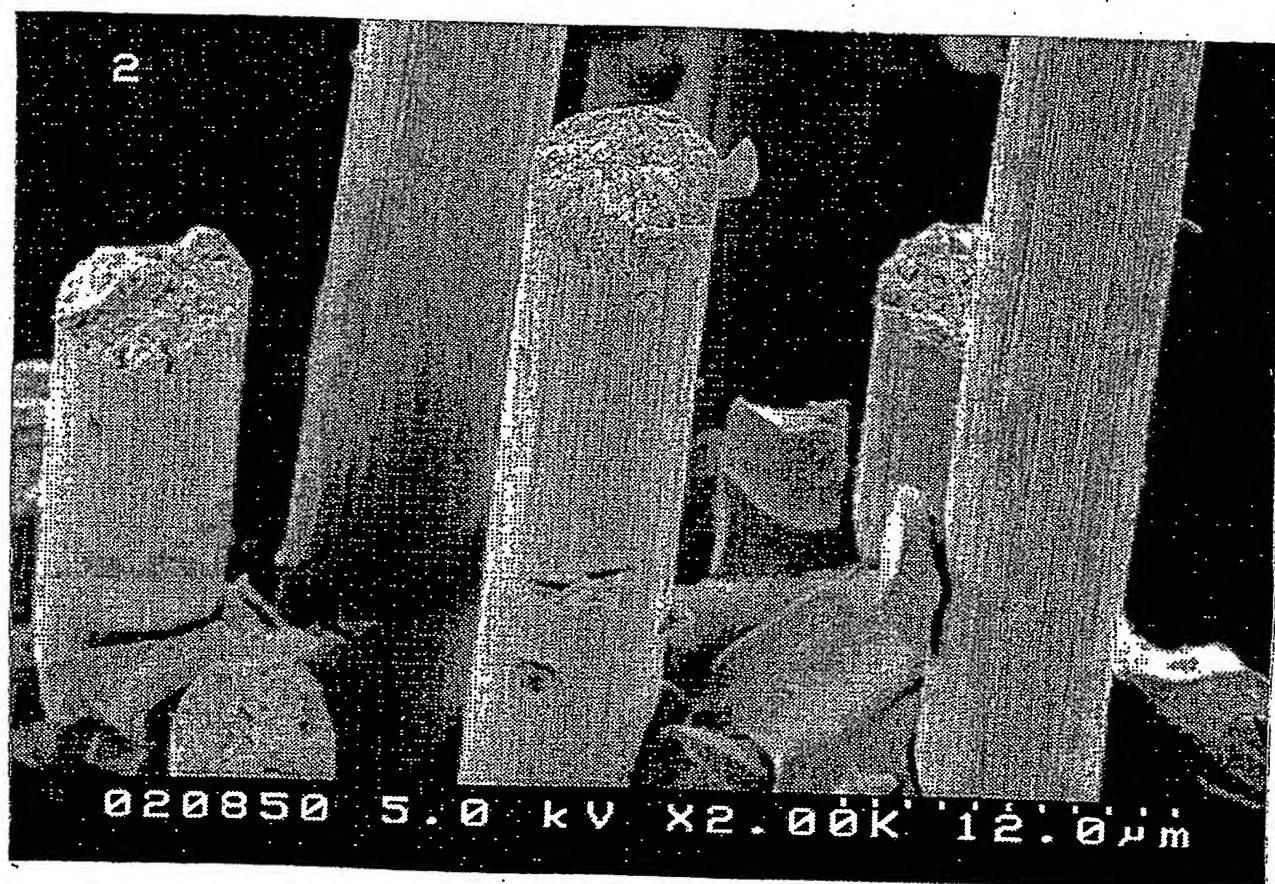


Fig. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J5/24, B29C70/06//C08G59/17, C08L63:00, B29K63:00,
B29K105:10, B29K307:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J5/24, B29C67/14, C08G59/17, C08L63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-079345 A (Chuo Hatsujo Kabushiki Kaisha, Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 May, 1982 (18.05.82), Claims; page 5, upper left column, lines 9 to 12 (Family: none)	1-12
A	US 4853279 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 01 August, 1989 (01.08.89), Claims & JP 62-225537 A & JP 05-040768 B2	1-12
A	JP 56-073174 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.), 17 June, 1981 (17.06.81), Claims; page 3, lower left column, bottom line to lower right column, line 5 (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 March, 2004 (05.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000732

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-355881 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.), 26 December, 2000 (26.12.00), Claims; page 8, Par. No. [0043] (Family: none)	1-12
A	JP 2002-013069 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.), 18 January, 2002 (18.01.02), Claims; page 9, Par. Nos. [0070] to [0073] (Family: none)	1-12
A	WO 02/99180 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.), 12 December, 2002 (12.12.02), Claims; page 13, line 19 to page 14, line 9; page 23, table 6 (Family: none)	1-12
P,A	JP 2003-292633 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000732

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 5/24 B29C 70/06 // C08G59/17 C08L63:00
B29K63:00 B29K105:10 B29K307:04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/24 B29C70/06 C08G59/17 C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 57-079345 A (中央発條株式会社, 大日本インキ化学工業株式会社) 1982. 05. 18, 特許請求の範囲, 第5頁 左上欄第9-12行 (ファミリーなし)	1-12
A	US 4853279 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.) 1989. 08. 01, 特許請求の範囲& JP 6 2-225537 A& JP 05-040768 B2	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP).
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 56-073174 A (三菱レイヨン株式会社) 1981. 06. 17, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第末行-右下欄第5行 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-355881 A (三菱レイヨン株式会社) 2000. 12. 26, 特許請求の範囲, 第8頁【0043】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-013069 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 01. 18, 特許請求の範囲, 第9頁【0070】-【0073】 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 02/99180 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 2002. 12. 12, 特許請求の範囲, 第13頁第19行-第14頁第9行, 第23頁第6表 (ファミリーなし)	1-12
PA	JP 2003-292633 A (東邦テナックス株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12